

CHIMIE DES SOLIDES

Jean-Francis MARUCCO



Extrait de la publication

Chimie des solides

© 2004, EDP Sciences,

ISBN : 2-86883-673-9

J.-F. Marucco

Chimie des solides



This page intentionally left blank

Table des matières

| | |
|--|------------|
| Préface | IX |
| Tables | XII |
| 1 Propriétés atomiques et moléculaires des éléments | 1 |
| 1.1 Rayons atomique, métallique, covalent et ionique | 2 |
| 1.2 Potentiel d'ionisation | 9 |
| 1.3 Energie des orbitales atomiques | 11 |
| 1.4 Affinité électronique | 13 |
| 1.5 Electronegativité | 14 |
| 1.6 Dureté et polarisabilité | 28 |
| 1.7 Principe d'égalisation des électronégativités et transfert de charge | 32 |
| 1.8 Orbitales moléculaires des groupements octaédriques MX_6 . | 39 |
| 1.9 Théorie du champ cristallin | 52 |
| 1.10 Effet Jahn-Teller | 57 |
| 2 Structures cristallines. Energie réticulaire | 63 |
| 2.1 Réseau périodique d'atomes. Empilements de sphères | 65 |
| 2.2 Structures cristallines des corps composés | 69 |
| 2.3 Energie réticulaire | 95 |
| 3 Structure électronique des solides : généralités | 115 |
| 3.1 Métaux et liaison métallique | 115 |
| 3.2 Semi-conducteurs et composés ioniques. Méthode des orbitales moléculaires | 139 |
| 4 Structure électronique des solides : métaux et oxydes | 167 |
| 4.1 Métaux | 168 |
| 4.2 Eléments de la colonne 14 | 170 |
| 4.3 Solides constitués d'un métal M et d'un non-métal X (Cl, F, O, S) | 172 |
| 5 Thermodynamique de l'état solide | 199 |
| 5.1 Généralités | 199 |
| 5.2 Réactions hétérogènes (réactions solides-gaz). Diagrammes d'Ellingham | 205 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3 | Solutions solides | 212 |
| 5.4 | Energie d'interaction. Solutions régulières | 231 |
| 5.5 | Enthalpie libre des systèmes binaires. Diagrammes de phases | 237 |
| 5.6 | Equilibres entre phases de compositions variables | 244 |
| 5.7 | Grandeurs molaires partielles dans les oxydes. Exemples | 250 |
| 6 | Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques | 267 |
| 6.1 | Défauts intrinsèques | 268 |
| 6.2 | Défauts neutres et chargés. Charge effective | 272 |
| 6.3 | Règles pour écrire les réactions de défauts | 273 |
| 6.4 | Nécessité thermodynamique des défauts et équilibre de défauts | 274 |
| 6.5 | Potentiel chimique des défauts et loi d'action des masses. Unités de construction | 277 |
| 6.6 | Potentiel chimique et activité des électrons | 284 |
| 7 | Défauts ponctuels dans les solides non-stœchiométriques | 293 |
| 7.1 | Composés non-stœchiométriques | 293 |
| 7.2 | Exemples d'oxydes non-stœchiométriques | 310 |
| 7.3 | Défauts minoritaires | 331 |
| 8 | Substitutions dans les solides. Dopage | 335 |
| 8.1 | Substitution par un élément de même valence | 337 |
| 8.2 | Substitution par un cation de valence inférieure | 338 |
| 8.3 | Substitution par un cation de valence supérieure | 355 |
| 9 | Energies de formation et d'ionisation des défauts. Défauts dans un diagramme de bandes | 365 |
| 9.1 | Energie de formation des défauts | 365 |
| 9.2 | Défauts dans un diagramme de bandes | 378 |
| 10 | Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles et phénomènes de transport | 393 |
| 10.1 | Relations phénoménologiques | 394 |
| 10.2 | Théorie d'Onsager (1931) | 399 |
| 10.3 | Relations entre forces, flux et vitesse de création d'entropie | 400 |
| 11 | Transport de matière (en l'absence de champ électrique). Diffusion chimique | 409 |
| 11.1 | Diffusion aléatoire et coefficient d'autodiffusion D^* | 411 |
| 11.2 | Détermination du coefficient d'autodiffusion et deuxième loi de Fick | 414 |
| 11.3 | Diffusion chimique. Coefficient d'hétérodifffusion | 420 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 11.4 | Détermination du coefficient de diffusion et solutions de l'équation de Fick | 421 |
| 11.5 | Relation entre le coefficient de diffusion et le coefficient L_{ij} d'Onsager | 432 |
| 11.6 | Influence, sur la diffusion, de la température et des impuretés | 433 |
| 11.7 | Diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques | 435 |
| 12 | Transport de charges électriques. Conducteurs et isolants. Propriétés électroniques des oxydes | 443 |
| 12.1 | Relations phénoménologiques | 443 |
| 12.2 | Conductivité électronique. Généralités | 445 |
| 12.3 | Classification des oxydes | 446 |
| 12.4 | Classification de Zaanen, Sawatsky et Allen (ZSA) | 450 |
| 12.5 | Influence des distorsions cristallines sur la conductivité | 455 |
| 12.6 | Couplage antiferromagnétique et superéchange | 458 |
| 12.7 | Mobilité des porteurs de charge dans les oxydes. Polarons et masse effective | 461 |
| 12.8 | Classification des pérovskites de J.-B. Goodenough | 470 |
| 13 | Electrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles. Réactivité des solides | 481 |
| 13.1 | Nature des conducteurs ioniques | 482 |
| 13.2 | Corrélation entre diffusion chimique et conductivité ionique. Relation de Nernst-Einstein | 484 |
| 13.3 | Détermination de la conductivité ionique σ_i | 487 |
| 13.4 | Les piles à électrolytes solides | 489 |
| 13.5 | Les conducteurs mixtes. Propriétés de transport | 502 |
| 13.6 | Réactivité des solides | 512 |
| 13.7 | L'oxydation des métaux | 517 |
| 14 | Pouvoir thermoélectrique | 529 |
| 14.1 | Effet Seebeck et effet Peltier. Pouvoir thermoélectrique | 530 |
| 14.2 | Composés contenant deux éléments d'électronégativités différentes | 536 |
| 14.3 | Exemples | 538 |
| 14.4 | Applications technologiques | 541 |
| | Bibliographie | 547 |
| | Index | 551 |
| | Index formulaire | 563 |

This page intentionally left blank

Préface

Cet ouvrage regroupe les cours dispensés en licences et maîtrises de chimie, chimie physique et sciences des matériaux à l'Université de Paris-XI, centre d'Orsay. Il a été rédigé à la demande des étudiants qui sont à la recherche d'ouvrages, quasiment inexistant à ce niveau, traitant de la non stœchiométrie et de ses conséquences, tant sur les propriétés électriques que sur les propriétés chimiques des matériaux.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les propriétés atomiques des éléments présentées dans les cours de chimie inorganique et nous développerons les grandeurs propres aux solides telles que l'électronégativité de Sanderson et celle de Phillips-Van Vechten.

Le chapitre 2 présentera les principales structures cristallines dont nous aurons besoin pour traiter les différents problèmes liés à la non stœchiométrie. Les notions de symétrie, de chimie structurale et de cristallographie étant développées dans de nombreux ouvrages, leur connaissance est supposée acquise.

Le troisième chapitre résumera, dans une première partie, l'approche des physiciens pour introduire succinctement les diagrammes de bandes d'énergie dans les solides, permettant de définir les grandeurs fondamentales telles que les zones de Brillouin. Dans la deuxième partie, nous transposerons les résultats précédents à la méthode des orbitales moléculaires pour introduire les notions de bandes anioniques et cationiques, utiles pour décrire les propriétés des matériaux.

Dans le quatrième chapitre, nous décrirons les diagrammes de bandes des différentes familles de solides : métaux, semi-conducteurs, oxydes conducteurs et isolants ainsi que les transitions isolant-métal dans les dioxydes de métaux de transition.

Le cinquième chapitre sera capital car il mettra en relief la nécessité de prendre en considération les propriétés thermodynamiques des solides. La synthèse des matériaux ne peut se faire sans connaître leur domaine de stabilité ainsi que celui de leurs précurseurs. La notion d'activité thermodynamique sera développée et les notions présentées seront appliquées aux oxydes. Il convient de remarquer que les diagrammes d'Ellingham, établis à une période où l'unité utilisée en thermodynamique était la

calorie, n'ont jamais été réactualisés et force est de continuer à utiliser cette unité dans le domaine des équilibres métal-oxyde.

Le sixième chapitre présentera les défauts ponctuels suivant la notation de Kröger. Les défauts de Schottky et Frenkel, ainsi que les défauts électroniques, montrent que les composés stœchiométriques sont, en fait, bien imparfaits.

Le chapitre 7 sera la suite logique du précédent. On y développera la non-stœchiométrie dans les oxydes à l'aide d'exemples pris parmi les composés qui présentent un intérêt fondamental ou technologique.

Le chapitre 8 introduira la notion de dopage, permettant de modifier les propriétés de conduction (électronique n ou p, ionique) de composés initialement isolants. Nous essaierons de mettre en relief cette notion, qui ne se traduit pas simplement par une modification de la stœchiométrie, mais par l'injection de trous ou d'électrons dans un solide, et dont la conséquence est la préparation de matériaux conducteurs électroniques ou ioniques.

Le chapitre 9, plus fondamental, présentera tout d'abord les méthodes pour calculer les énergies de formation des défauts, intrinsèques ou liés à la non stœchiométrie. Puis, nous développerons la notion de niveaux de défauts dans la bande interdite des solides, l'occupation de ces niveaux étant directement reliée à la non stœchiométrie du matériau dans le cas des composés constitués d'au moins deux atomes différents.

Le chapitre 10 sera incontournable car il donnera les bases de la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI). Nous montrerons, à l'aide d'exemples simples, que les phénomènes liés à cette discipline peuvent être très courants. Ils permettent d'introduire les grandeurs fondamentales de forces et de flux, et surtout le potentiel électrochimique des espèces chargées.

Le chapitre 11 présentera la diffusion chimique par l'intermédiaire de quelques exemples concrets, choisis parmi des cas qui peuvent se présenter à un expérimentateur.

Le chapitre 12 essaiera de classer les différents types de conducteurs ou isolants électroniques suivant la classification de Zaanen, Sawatzky et Allen. Nous donnerons des notions sur les isolants de Hubbard et le mécanisme de double-échange. Les exemples présentés seront choisis parmi des résultats récents. Enfin, nous présenterons une classification simplifiée des pérovskites selon l'approche de J.-B. Goodenough.

Le chapitre 13, lié à la notion de conducteurs ioniques, aura un double objectif : tout d'abord, développer les piles à électrolytes solides en montrant leurs applications tant pratiques que théoriques ; ensuite, montrer que la réactivité chimique résulte de l'existence des ions et des défauts ponctuels dans les solides. L'oxydation des métaux permet de mettre en évidence le lien entre ces différentes entités.

Enfin, le chapitre 14 présentera une grandeur, souvent ignorée en chimie des solides, le pouvoir thermoélectrique. Après l'avoir introduit à partir de la TPI, nous donnerons quelques exemples variés montrant son intérêt en chimie des solides.

Un très grand nombre d'exemples présentés dans ce livre résultent d'expériences faites par l'auteur pendant 35 ans d'une carrière d'enseignant-chercheur. Ceci montre la symbiose entre enseignement et recherche. Nous pensons que la manière choisie de présenter les différents domaines de la chimie des solides est accessible à nos étudiants de licence, et surtout de maîtrise, comme l'a prouvé la réceptivité de ces derniers.

Je remercie les rapporteurs de cet ouvrage qui, après avoir lu avec soin et en détail le manuscrit, ont émis des remarques judicieuses et très précises permettant d'éviter des erreurs et d'améliorer le texte.

Je remercie, enfin, mon épouse qui, chimiste de formation, a effectué la relecture de ce texte.

J.-F. Marucco

| bloc s ns | | bloc d éléments de transition | | | | | | | | | | bloc p | | | | | | |
|---|---|--|--|---|--|--|--|--|--|---|---|---|---|---|---|---|---|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| *I A | II A | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII | | | | I B | II B | III A | IV A | V A | VI A | VII A | VIII |
| 1 H 1s ¹ | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 1s ² | | |
| 3 Li 1s ² 2s ¹ | 4 Be 1s ² 2s ² | | | | | | | | | | | **5 B 1s ² 2s ² 2p ¹ | 6 C 1s ² 2s ² 2p ² | 7 N 1s ² 2s ² 2p ³ | 8 O 1s ² 2s ² 2p ⁴ | 9 F 1s ² 2s ² 2p ⁵ | 10 Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶ | |
| 11 Na (Ne) 3s ¹ | 12 Mg (Ne) 3s ² | | | | | | | | | | | 13Al (Ne) 3s ² 3p ¹ | 14 Si (Ne) 3s ² 3p ² | 15 P (Ne) 3s ² 3p ³ | 16 S (Ne) 3s ² 3p ⁴ | 17 Cl (Ne) 3s ² 3p ⁵ | 18 Ar (Ne) 3s ² 3p ⁶ | |
| 19 K (Ar) 4s ¹ | 20 Ca (Ar) 4s ² | 21 Sc (Ar) 3d ¹ 4s ² | 22 Ti (Ar) 3d ² 4s ² | 23 V (Ar) 3d ³ 4s ² | 24 Cr (Ar) 3d ⁵ 4s ¹ | 25 Mn (Ar) 3d ⁵ 4s ² | 26 Fe (Ar) 3d ⁶ 4s ² | 27 Co (Ar) 3d ⁷ 4s ² | 28 Ni (Ar) 3d ⁸ 4s ² | 29 Cu (Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹ | 30 Zn (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² | 31 Ga (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² | 32 Ge (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc *** | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54Xe | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | Fm | Md | No | Lw |

* Ancienne classification

** Non-métaux

***Eléments artificiels

CONSTANTES

| | | |
|----------------------------|------------------|--|
| Vitesse de la lumière | c | $2,997\ 925 \cdot 10^8\ \text{m.s}^{-1}$ |
| Charge de l'électron | e | $1,602\ 177 \cdot 10^{-19}\ \text{C}$ |
| Nombre d'Avogadro | N_A | $6,022\ 14 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ |
| Constante de Faraday | $F = eN_A$ | $9,6485 \cdot 10^4\ \text{C.mol}^{-1}$ |
| Constante de Boltzmann | k | $1,380\ 66 \cdot 10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$ |
| Constante de Planck | h | $6,626\ 08 \cdot 10^{-34}\ \text{J.s}$ |
| | $\hbar = h/2\pi$ | $1,054\ 57 \cdot 10^{-34}\ \text{J.s}$ |
| Masse de l'électron | m_e | $9,109\ 39 \cdot 10^{-31}\ \text{kg}$ |
| Permittivité du vide | ϵ_0 | $8,854\ 19 \cdot 10^{-12}\ \text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ |
| | $4\pi\epsilon_0$ | $1,112\ 65 \cdot 10^{-10}\ \text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ |
| Constante des gaz parfaits | $R = kN_A$ | $8,314\ 561\ \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

$$1\ \text{atm} = 101,325\ \text{kPa}$$

$$1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}$$

$$1\ \text{eV} = 1,602\ 18 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 96,485\ \text{kJ.mol}^{-1} = 8065,5\ \text{cm}^{-1}$$

$$1\ \text{cm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-23}\ \text{J.mol}^{-1} = 0,1240\ \text{eV}$$

$$1\ \text{cal} = 4,184\ \text{J}$$

$$1\ \text{Å} = 100\ \text{pm}$$

$$\text{Moment dipolaire : } 1\ \text{Debye (D)} = 3,336 \cdot 10^{-30}\ \text{C.m}$$

This page intentionally left blank

Chapitre 1

Propriétés atomiques et moléculaires des éléments

LES PROPRIÉTÉS des solides, tant structurales qu'électroniques, ainsi que la nature des liaisons qui assurent leur cohésion, dépendent directement des caractéristiques intrinsèques des atomes participant à leur formation. Il semble évident que la taille des atomes va influencer la manière dont ils contribuent à la périodicité du réseau cristallin constituant un solide. De même, la nature et l'énergie des orbitales, ainsi que leur taux d'occupation par les électrons, vont jouer un rôle prépondérant en ce qui concerne la nature des liaisons (covalentes, ioniques ou plus généralement polaires). L'existence de différents types de liaisons va donc nécessiter des modèles adaptés pour représenter les propriétés électroniques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs métalliques et supraconducteurs). Remarquons que, malgré les tentatives faites pour classer les solides, il reste encore à bien comprendre des phénomènes aussi importants que la supraconductivité des oxydes à haute température critique ($T_c > 40$ K), qui n'a été trouvée jusqu'alors que dans des composés à base de cuivre, ou la magnétorésistance géante, qui semble liée au manganèse. Ces comportements un peu extraordinaires sont-ils dus à l'effet Jahn-Teller associé au cuivre (II) et au manganèse (III) ?

Nous allons rappeler, dans ce premier chapitre, les propriétés atomiques des éléments ainsi que leurs caractéristiques lorsqu'ils sont impliqués dans des molécules, un solide pouvant être considéré comme une association ordonnée d'atomes formant une molécule gigantesque.

1.1 Rayons atomique, métallique, covalent et ionique

La première grandeur à définir est la taille d'un atome, ou d'un ion, lorsqu'il est engagé dans une liaison, dans une molécule ou un solide. Mais, la taille d'un atome est une notion assez confuse puisqu'il ne peut avoir une limite, comme une bille. Aussi définit-on plusieurs types de rayons atomiques selon la nature de la liaison considérée (molécule, solide métallique, covalent ou ionique).

1 Rayon atomique

On peut tout d'abord considérer un atome libre et définir un rayon atomique comme étant la distance au centre du noyau du maximum de la densité radiale de l'orbitale occupée la plus externe. Ces maxima ont été calculés par différents auteurs, selon la méthode de Hartree-Fock-Slater. On trouve ainsi 110 pm pour le potassium dont l'orbitale la plus externe est l'orbitale 4s (rayon orbitalaire). Mais, les orbitales monoatomiques des atomes libres n'ont aucune raison de se retrouver dans les descriptions de la molécule, et encore moins sous forme liée dans un solide ; l'atome peut perdre ou gagner partiellement des électrons et se déformer sous l'action d'un champ électrique, en particulier celui des entités chargées qui l'entourent.

2 Rayon métallique R_M

Dans le cas des métaux, on définit un rayon métallique comme étant la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins, obtenue à partir des paramètres de la maille, déterminés par diffraction des rayons X. Cependant, il convient de remarquer que, dans un métal, la couche électronique la plus externe ne comprend que 1, 2 ou quelquefois 3 ou 4 électrons. Ce sont les électrons de valence qui sont les moins liés au noyau si bien qu'ils peuvent en être arrachés facilement. Ils sont alors libres de se déplacer pour former ce qu'on appelle un gaz d'électrons ou mer de Fermi (cf. chapitre 3). L'image classique d'un métal, représentée sur la figure 1.1, est donc une association de cations (symbolisés par les cercles foncés) et d'électrons libres dans le volume restant. Les atomes métalliques restent schématisés par les cercles en blanc sur la figure. Les valeurs des rayons métalliques obtenues pour différents métaux sont reportées dans le tableau 1.1. Elles sont relativement élevées, comparées aux

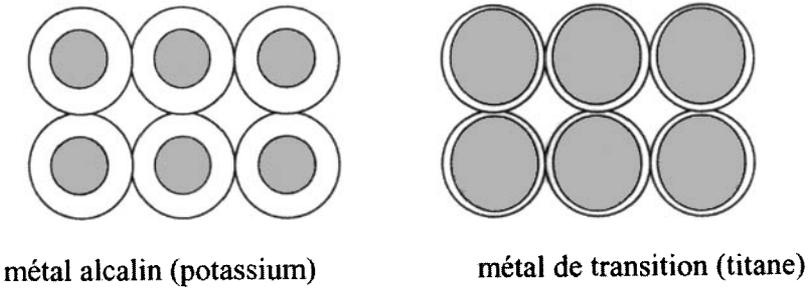


FIG. 1.1 – Comparaison entre un métal alcalin et un élément de transition. Les cercles pleins correspondent aux ions tandis que les cercles extérieurs représentent les atomes métalliques. Entre les ions, se trouve le gaz d'électrons ou « mer de Fermi », où les électrons s peuvent se mouvoir librement.

TAB. 1.1 – Rayons métalliques (en pm).

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Li | Be | | | | | | | | | | | |
| 157 | 112 | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | Al | | |
| 191 | 160 | | | | | | | | | 143 | | |
| K | Ca | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Ga | | |
| 235 | 197 | 147 | 135 | 129 | 127 | 126 | 125 | 125 | 128 | 153 | | |
| Rb | Sr | | | | | | | | | In | Sn | |
| 250 | 215 | | | | | | | | | 167 | 158 | |

rayons atomiques pour les métaux alcalins, puisque, pour le potassium, $R_M = 235$ pm, contre 110 pm pour le rayon de l'atome. En fait, l'ion positif a un diamètre très inférieur à la distance entre les centres des atomes voisins. Les ions, trop éloignés, n'ont que peu d'interactions. Le volume contenu entre l'ion (cercle plein) et l'atome neutre (représenté par le cercle extérieur) est compris entre 80 % et 90 % du volume total pour les alcalins. Cela correspond à des liaisons faibles et à ce qu'on appelle une **énergie de cohésion** peu élevée (1 eV par atome). Dans le cas des éléments de transition comme le fer, les ions correspondant à la libération des électrons « s » sont beaucoup plus rapprochés. Leur rayon est beaucoup plus faible, de l'ordre de 125 pm. Les électrons de valence sont les électrons « s », et quelquefois « d », qui occupent des couches incomplètes et qui peuvent interagir entre eux. L'énergie de cohésion est alors plus élevée (de l'ordre de 4 à 5 eV/at) et

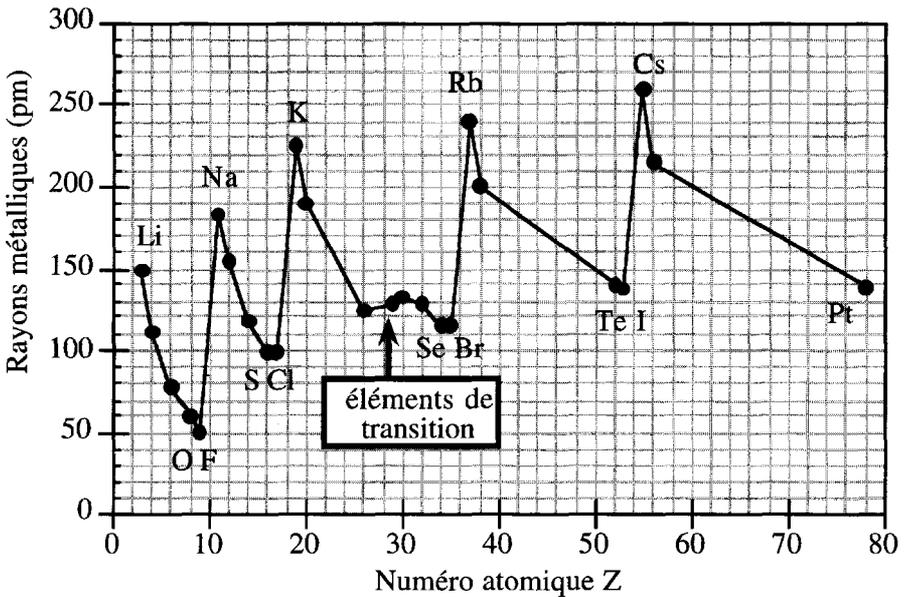


FIG. 1.2 – Rayons métalliques des éléments. On voit que, pour une même période, le rayon métallique diminue lorsque l'on va du métal alcalin à l'halogène.

peut même atteindre 8 eV/at dans le cas du tungstène. Une autre conséquence est que la masse volumique des alcalins est faible (0,86 g.cm⁻³ pour le potassium), tandis que celle des éléments de transition est beaucoup plus élevée (7,86 g.cm⁻³ pour le fer ou 19,35 g.cm⁻³ pour le tungstène).

Nous avons reporté sur la figure 1.2 des valeurs de rayons métalliques, considérés comme rayons atomiques des métaux à l'état solide, ainsi que les rayons atomiques d'éléments non-métalliques. Les rayons atomiques portés sur cette figure ont été calculés par Slater. On peut retenir que les rayons métalliques « expérimentaux » réunis dans le tableau 1.1 sont différents des rayons atomiques calculés.

3 Rayon covalent R_{cov}

Dans une molécule diatomique, telle que Cl-Cl, où les deux atomes de chlore sont unis par une simple liaison, on définit un rayon covalent comme la moitié de la distance qui sépare les deux noyaux, c'est-à-dire, pour Cl₂, $R_{cov} = 198 \text{ pm}/2 = 99 \text{ pm}$. Ces rayons se retrouvent dans les solides à liaisons purement covalentes (C diamant, Si, Ge) ou fortement

1 Les halogénures alcalins purs ou dopés

Ils sont conducteurs ioniques intrinsèques ou dopés par un cation de valence supérieure. Ce sont alors les lacunes cationiques qui sont les promoteurs de la conduction. Seul LiI présente un intérêt, avec une conductivité de $5,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 30 °C à l'état pur, et de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dopé à 1 % de CaI_2 . Les autres halogénures de Li forment des composés plus complexes tels que LiAlF_4 ou LiAlCl_4 , dopés avec Al_2O_3 , mais ayant des conductivités identiques. Dans ces composés, ce sont les petits ions Li^+ qui sont les porteurs de charge. On utilise aussi le lithium dans Li_2MCl_4 avec $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ou Cd . Ces derniers composés ont des conductivités qui varient entre $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C et $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, à 400 °C. Actuellement, les batteries au Li sont largement utilisées, en particulier celles qui utilisent l'iodure dopé à l'alumine, avec une tension de 1,9 V. Des batteries mettant en œuvre des films minces sont aussi à l'étude dans le cadre de la miniaturisation ou pour de forts débits.

2 Les halogénures d'argent et de cuivre

L'iodure d'argent AgI existe sous deux formes cristallines. La forme α de structure cubique, stable à haute température ($T > 149$ °C), et la forme β de type wurtzite, stable à basse température. α -AgI possède une conductivité ionique élevée, de l'ordre de $200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 200 °C, à un point tel que l'on a parlé de **superconducteur ionique**. C'est aussi le cas de α -CuBr, avec une conductivité de $500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ au-dessus de 480 °C. Bien que très conducteurs, ces halogénures nécessitent des températures de travail élevées, dissuasives pour des utilisations pratiques. Des sels plus complexes tels que MAg_4I_5 , avec $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$, sont aussi de bons conducteurs ioniques, avec $\sigma \approx 0,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3 Les halogénures alcalino-terreux

Le composé utilisé à l'échelle industrielle est la fluorine (fluorure de calcium CaF_2) qui existe à l'état naturel par milliers de tonnes et qui sert de fondant dans le traitement des minerais. La fluorine sert aussi à fabriquer des prismes en spectroscopie infrarouge. La conductivité de CaF_2 , à 1 273 K, est de $3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à l'état pur. Elle a pour origine les ions F^- interstitiels. Pour augmenter ses propriétés de conduction, la fluorine est dopée par des fluorures de terres rares trivalentes comme La ou Gd. La conductivité de CaF_2 dopé passe à $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour 10 % de dopant.

4 L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et dérivés

L'oxyde de bismuth trivalent a la structure de la fluorine, mais avec 25 % de lacunes anioniques ordonnées. C'est un conducteur par ions O^{2-} . Il est très conducteur au-dessus de 750 °C ($\sigma \approx 2-5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le bismuth

possède un doublet non liant et il est très déformable, permettant le passage des anions. Il peut réagir avec l'oxyde de vanadium pour donner des composés du type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, à propriétés catalytiques, et susceptibles de diverses substitutions avec formations d'oxydes ternaires de structures complexes, du type Bi-Na-V-O (Bimevox).

5 Les oxydes de métaux de transition de structure fluorine

Ce sont les oxydes comprenant des éléments de transition tels que Zr, Hf ou Ce dans leur état d'oxydation maximum (d^0). Ils sont des isolants électroniques avec un gap supérieur à 4 eV. Le dioxyde de zirconium ZrO_2 , dopé et stabilisé par CaO ou Y_2O_3 , est utilisé à l'échelle industrielle avec des conductivités de l'ordre de 10^{-1} – $10^{-2} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 950 °C. Ces composés, en tant qu'oxydes, sont sensibles à la pression d'oxygène qui, lorsqu'elle est trop basse, fait apparaître des lacunes d'oxygène et des électrons, diminuant ainsi le nombre de transport ionique. Leur utilisation, en tant qu'électrolyte solide, dépend fortement de la température et de la pression d'oxygène.

6 Superconducteurs ioniques

Les premiers conducteurs possédant des conductivités ioniques supérieures à $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ont été appelés superconducteurs ioniques ; ils sont liés à des structures complexes. On peut citer les NASICON (*Na-SuperIonic-CONductors*). Ce sont des oxydes comme $(\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12})$ ou l'alumine- β ($\text{Na}_2\text{O}, 11 \text{Al}_2\text{O}_3$).

Remarque : L'utilisation des oxydes en tant qu'électrolytes solides, en particulier la zircone, implique des températures élevées, de l'ordre de 800 °C. L'un des objectifs technologiques que se fixent les industriels est d'obtenir des matériaux nécessitant des températures d'utilisation plus basses. Très récemment (2001), on a proposé l'emploi d'une pérovskite, LaGaO_3 , qui pourrait fonctionner dès 600 °C.

13.2 Corrélation entre diffusion chimique et conductivité ionique. Relation de Nernst-Einstein

Les ions possèdent la double caractéristique de se mouvoir sous l'action de deux forces, un gradient de potentiel chimique et un gradient de potentiel électrostatique. L'étude de ces propriétés peut donc se faire soit en mesurant leur coefficient de diffusion chimique D , soit en mesurant leur conductivité électrique σ . Ces deux grandeurs sont reliées entre